

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07242844 A

(43) Date of publication of application: 19.09.95

(51) Int. Cl

C09D 5/24
C09D163/00
C09D163/00
C09D201/02
H01B 13/00

(21) Application number: 06035550

(22) Date of filing: 07.03.94

(71) Applicant: MITSUBISHI MATERIALS
CORPDAINIPPON TORYO CO LTD

(72) Inventor: MUROUCHI MASAHITO
HAYASHI TOSHIHARU
NISHIHARA AKIRA
ISHIHARA MASAOKI

(54) COMPOSITION FOR FORMING
ELECTRICALLY-CONDUCTIVE FILM

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a composition for forming an electrically-conductive film, capable of making an electrically-conductive film having 10^3 to $10^6 \Omega/\text{square}$ surface resistance value, $\geq 80\%$ light transmission and $\leq 5\%$ haze and both excellent electrical conductivity and transparency without substantially using an organic solvent harmful to an environment.

CONSTITUTION: This composition for forming an electrically-conductive film is obtained by dispersing tin-containing indium oxide (ITO) powder having $\leq 0.2 \mu\text{m}$ average particle diameter as electrically-conductive powder into a solution of an aqueous acrylic resin or epoxy resin having 0.5-80mgHCl/g amine value and 0.60-0.99 neutralization equivalent or a solution of an aqueous acrylic resin or epoxy resin having 0.5-120mgKOH/g acid value and 0.60-0.99 neutralization equivalent.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242844

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl.
C 0 9 D 5/24
163/00
201/02
H 0 1 B 13/00

識別記号
P Q W
P J M
P J P
P D N
5 0 3 C

府内整理番号

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平6-35550

(22) 出願日 平成6年(1994)3月7日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(71) 出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124

号

(72) 発明者 室内 聖人

東京都田無市芝久保町3-18-8

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜形成用組成物

(57) 【要約】

【目的】 有機溶媒を使用せずに、導電性と透明性のいずれにも優れた導電膜を形成することができる導電膜形成用組成物。

【構成】 アミン価 0.5~80 mgHCl/g、中和当量が0.60~0.99当量の水性アクリル樹脂またはエポキシ樹脂溶液、あるいは酸価 0.5~120 mgKOH/g、中和当量が0.60~0.99当量の水性アクリル樹脂またはエポキシ樹脂溶液中に、導電粉として平均粒径0.2 μm以下の錫を含有する酸価インジウム (ITO) 粉末を分散させた透明導電膜形成用組成物。

【効果】 環境に有害な有機溶媒を実質的に使用せずに、表面抵抗値 $10^3 \sim 10^6 \Omega/\square$ 、光透過率80%以上、ヘーズ5%以下の透明導電膜を形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アミン価 0.5~80 mgHCl/gかつ中和当量が0.60~0.99当量の範囲にある樹脂の水性樹脂液中に、錫を含有する酸化インジウム粉末が分散していることを特徴とする導電膜形成用組成物。

【請求項2】酸価 0.5~120 mgKOH/g かつ中和当量が0.60~0.99当量の範囲にある樹脂の水性樹脂液中に、錫を含有する酸化インジウム粉末が分散していることを特徴とする導電膜形成用組成物。

【請求項3】錫を含有する酸化インジウム粉末が、In 10 に対するSn含有量が1~15モル%、平均一次粒子が0.2 μm以下のものである、請求項1または2記載の導電膜形成用組成物。

【請求項4】錫を含有する酸化インジウム粉末と前記樹脂液中の樹脂固形分との重量比が60/40~90/10の範囲である、請求項1~3のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真記録、透明電極、帯電防止、熱線反射、面発熱体、タッチパネル等の分野において利用可能な導電膜形成用組成物に関する。本発明の組成物は、絶縁体上に塗布あるいは印刷することにより、透明性と導電性に優れた膜を形成することができる。

【0002】

【従来の技術】酸化物半導体透明膜は、一般に可視光に対して高い透過率を示し、低抵抗で、膜強度が強いために、液晶ディスプレイなどの透明電極や太陽電池の窓材料、熱線反射膜、帯電防止膜など多方面に利用されている。このような酸化物半導体の代表例に、錫を含有する酸化インジウム(以下、ITOといふ)がある。

【0003】従来の透明導電膜の形成方法は、絶縁体上に金属または無機物(特にITOまたは類似の半導体性金属酸化物)を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの気相法により堆積させる方法、ITOを樹脂液中に分散させた分散液を塗料またはインクとして塗布または印刷する方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】蒸着やスパッタリング法などの気相法は、従来より最も広く用いられている透明導電膜形成方法であるが、蒸着やスパッタリング時に生じる異常放電によりターゲットが劣化したり、基板への塗着率が低い(ITOの有効利用効率が40~55%)という問題がある。また、成膜後にエッティング法により回路を描く場合には、基板に付着したITOの大半が取り除かれるという材料の無駄、さらには成膜装置の設備費が高価であるという欠点もある。

【0005】一方、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明性に優れた樹脂の溶

液または分散液中に導電性微粒子を分散させて塗料(またはインク)化し、これを基材に塗布し、樹脂を硬化させて透明導電膜を形成する方法は、設備が簡単で生産性に優れ、大面積の膜が容易に形成できる点では優れた方法である。また、この方法はITO微粒子にも容易に適用できる。しかし、従来のこの種の塗料は、樹脂成分を溶解するのに有機溶媒を使用し、有機溶媒による作業環境や自然環境への汚染が問題となる傾向がある。

【0006】本発明の目的は、作業環境や自然環境への汚染が少なく、かつ低コストで、導電性と透明性のいずれにも優れた導電膜を形成することができる、導電膜形成用組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の水性樹脂液中にITO粉末を分散させた塗料またはインク型の導電膜形成用組成物において、樹脂として塩基性官能基または酸性官能基を持つ樹脂を部分的に中和することによって、これらの官能基の一部を残した状態で樹脂の水性化を図ることにより、ITO粉末の分散性が著しく向上し、かつ分散安定性が保てる結果、透明性と導電性の良好な膜が得られるという知見を得、本発明に到達した。

【0008】ここに、本発明の要旨は、①アミン価 0.5~80 mgHCl/g、中和当量が0.60~0.99当量の範囲にある樹脂の水性樹脂液、あるいは②酸価 0.5~120 mgKOH/g、中和当量が0.60~0.99当量の範囲にある樹脂の水性樹脂液中に、ITO粉末が分散していることを特徴とする導電膜形成用組成物である。

【0009】ここで、水性樹脂液とは、樹脂中の酸性官能基または塩基性官能基の一部を中和剤にて中和させた樹脂の水溶液および水性エマルジョン(水性分散液を含む)の両者を包含する意味であるが、特に樹脂の水溶液が好ましい。水性樹脂液の媒質は、水のみからなることが好ましいが、水性樹脂の溶解を補助する目的で、必要に応じて水溶性有機溶媒を混合してもよい。水に混合しうる水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類、アセトン等のケトン類が挙げられる。

【0010】本発明の好適態様にあっては、ITO粉末がInに対するSn含有量が1~15モル%、平均一次粒子が0.2 μm以下のものであり、ITO粉末/樹脂液中の樹脂固形分の重量比が60/40~90/10の範囲である。

【0011】本発明で用いるITO粉末は市販品を利用してもよく、或いは公知の方法(例えば、錫とインジウムの各塩化物が溶解した酸性水溶液をアルカリで中和して、錫/インジウム水酸化物を共沈させ、この共沈物を焼成する)で製造することもできる。ITO粉末は、(In+Sn)の合計量に対するSnの含有量が1~15モル%の範囲内のものが、導電性が高いことから好ましい。Sn含有

量がこの範囲を外れると、ITO粉末自体の抵抗が高くなるため、膜の導電性が低下する傾向にある。また、ITO粉末は平均一次粒子径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子であることが好ましい。これは、ロード・レイリーの光の散乱原理から、光の波長の $1/2$ 程度の粒子径が最も光の散乱が大きく、それ以下では粒子径の6乗に比例して散乱が小さくなり、粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下では透明膜が得られるが、それ以上になると透明性が低下する傾向にあるからである。しかし、透明性が重要でない用途に対しては、平均一次粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ より大きいITO粉末も使用できる。

【0012】本発明においては、このITO粉末を塗料化するための樹脂成分として、部分中和することにより水性樹脂液を形成できる、特定範囲の中和当量とアミン価または酸価を有する有機樹脂を使用する。この樹脂成分としては、水溶性樹脂または水分散性樹脂（以下、両者を総称して水性樹脂という）として知られる有機樹脂であって、中和当量が $0.60\sim0.99$ 当量でかつ $0.5\sim80\text{ mgHCl/g}$ のアミン価または $0.5\sim120\text{ mgKOH/g}$ の酸価を有する任意の樹脂を使用することができる。このような水性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステルもしくはアルキド樹脂、アミノ樹脂などにおいて、適当な酸性官能基（アニオン基）または塩基性官能基（カチオン基）を導入し、中和剤にて部分的に中和して塩とすることにより水溶性または水分散性を付与した樹脂が使用できる。

【0013】特に好ましい水性樹脂は、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂である。本発明で用いるアミン価を有する水性エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂、またはエポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシルエーテルとの混合物にビスフェノールAを反応させて変性した変性エポキシ樹脂を原料とし、このエポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂中のエポキシ基にアミン化合物を反応させ、こうして導入したアミン基の一部を酸で中和して水溶化または水分散性化（以下、両者を水性化と総称する）した水性エポキシ樹脂がある。中和に用いる酸が過剰になると、樹脂液中に遊離の酸が存在するようになり、これがITO粉末の表面に吸着して導電性の低下を妨げる。逆に、中和に用いる酸が少なすぎると、水性化が不十分となり、樹脂液の安定性が低下する。そのため、中和当量が $0.60\sim0.99$ 当量でかつ樹脂中の中和されない残存のアミン官能基が、樹脂のアミン価で $0.5\sim80\text{ mgHCl/g}$ 、好ましくは $1\sim50\text{ mgHCl/g}$ の範囲内に相当する量で残存するように水性化（酸による中和）を行う。この残存した適量のアミン官能基がITO粉末の分散性に寄与する。アミン価が 0.5 mgHCl/g より小さいと、残存するアミン官能基数が少な過ぎ、逆にアミン価が 80 mgHCl/g より多いとアミン官能基数が多くなり過ぎ、いずれの場合もITO粉末の分散性が不十分となって、透明性の高い膜を得ることが困難となる。

【0014】この水性エポキシ樹脂の調製において原料として使用できるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールS型等のエポキシ樹脂があり、具体例としては、エピコート801, 802, 807, 815, 819, 825, 827, 828, 834, 1001, 1002（以上、油化シェルエポキシ社製商品）、DER317, 324, 325, 330, 331J, 337, 343, 361, 661, 662（以上、ダウ・ケミカル社製商品）、エピクロン840, 850, 855, 1050, 1055（以上、大日本インキ化学工業社製商品名）、アラルダイトGY150, 260, 280, 255, 257, 6071, 707（以上、チバ・ガイギー社製商品）等の市販品が挙げられる。

【0015】変性エポキシ樹脂の調製に用いるポリアルキレングリコールジグリシルエーテルの例には、ポリエチレングリコールジグリシルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシルエーテル、ネオベンチルグリコールジグリシルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシルエーテル、グリセリンジグリシルエーテル等がある。エポキシ樹脂をこのような化合物およびビスフェノールAと反応させて変性することにより、連鎖内にポリオキシアルキレン鎖を導入すると、この部分が樹脂の水溶化を助けるため、水性樹脂の安定性が高まる。従って、原料としてエポキシ樹脂そのままより、上記の変性エポキシ樹脂を使用することが好ましい。

【0016】エポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応させるアミン化合物としては、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、エチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類が好ましい。アミン基の中和に用いる酸は、塩酸、磷酸等の無機酸、酢酸、乳酸、ホスホン酸類等の有機酸のいずれでもよい。

【0017】本発明で用いる酸価を有する水性エポキシ樹脂も、アミン価を有する水性エポキシ樹脂の調製と同様にして調製することができる。即ち、上記のエポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂を原料とし、この原料中のエポキシ基に二塩基酸（ジカルボン酸）を反応させて、酸性官能基であるカルボキシル基を導入し、次いでカルボキシル基の一部を塩基で中和して水性化することにより、酸価を有するエポキシ樹脂を得ることができる。原料としては、やはり変性エポキシ樹脂の方が好ましい。

【0018】この場合にも、水性化のために反応させる塩基が過剰になると、樹脂液中に遊離の塩基が存在するようになり、これがITO粉末の表面に吸着して、導電性の低下を阻害する。逆に、塩基で中和された酸性官能基が少なすぎると、水性樹脂の安定性が低下する。そのため中和当量の $0.60\sim0.99$ 当量でかつ樹脂中の中和されない残存の酸性官能基が、樹脂の酸価が $0.5\sim120\text{ mgKOH/g}$ 、好ましくは $1\sim90\text{ mgKOH/g}$ となる量で残存するように水性化（塩基による中和）を行う。この範囲を外れた場合、酸価が 0.5 mgKOH/g より小ないと酸性官能基数が少な過ぎ、逆に酸価が 120 mgKOH/g より多いと酸性官

能基が多くなりすぎ、いずれの場合もITO粉末の分散性が不十分となり、透明性の高い膜が得られにくい傾向にある。

【0019】酸価を有する水性エポキシ樹脂の調製のために原料エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応させる二塩基酸としては、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、酒石酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が使用できる。その後の中和に用いる塩基としては、アンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジブロバノールアミン等のアミン類が挙げられる。

【0020】本発明で用いるアミン価を有する水性アクリル樹脂としては、例えば、塩基性官能基(例、アミノ基)を有する(メタ)アクリレートモノマーと他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとを重合させることにより、塩基性官能基を含有するアクリル樹脂を生成させ、この樹脂の塩基性官能基の一部を酸で中和して水性化することにより得られる、カチオン型の水性アクリル樹脂がある。水性エポキシ樹脂の場合と同様に、水溶化時に加える酸が過剰になると、遊離の酸が樹脂液中に存在するようになり、ITO粉末表面に作用して導電性の低下を妨げる。逆に、酸が少なすぎると、水性化が不十分で水性樹脂液が不安定になる。そのため、中和当量が0.60～0.99当量でかつ樹脂中の中和されない残存の塩基性官能基が、アミン価で0.5～80mgHCl/g、好ましくは1～50mgHCl/gの範囲内となる量で残存するように、酸による中和(水性化)を行う。この範囲を外れると、ITO粉末の分散性が不十分となって、透明性の高い膜が得られにくい傾向にある。

【0021】本発明で用いる酸価を有する水性アクリル樹脂としては、例えば、酸性官能基(例、カルボキシル基、スルホニル基、酸性磷酸基)を有する(メタ)アクリレートモノマーと他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとを重合させることにより、酸性官能基を含有するアクリル樹脂を生成させ、この樹脂の酸性官能基の一部を塩基で中和して水性化することにより得られる、アニオニ型の水性アクリル樹脂がある。水性エポキシ樹脂の場合と同様に、水溶化時に加える塩基が過剰になると、遊離の塩基が樹脂液中に存在し、ITO粉末表面に作用して導電性の低下を妨げ、塩基が少なすぎると水性樹脂液が不安定になる。そのため、中和当量が0.60～0.99当量でかつ樹脂中の中和されない残存の酸性官能基が、樹脂の酸価で0.5～120mgKOH/g、好ましくは1～90mgKOH/gの範囲内となる量で残存するように塩基による中和(水性化)を行う。この範囲を外れると、ITO粉末の分散性が不十分となって、透明性の高い膜が得られにくくなる傾向にある。

【0022】水性アクリル樹脂の製造に用いることでのきる前記モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)ア

クリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-エタノールアクリルアミド等のヒドロキシ基を含有する(メタ)アクリレートモノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジェチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モノアリルアミン、グリシジル基含有(メタ)アクリレートとアミンとの反応生成物等の塩基性官能基を含有するモノマー；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-スルホメチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、モノ(2-(メタ)アクロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-(メタ)アクリロイルポリオキシエチル)アシッドホスフェート等の酸性官能基を含有するモノマー；アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどのアルキル(メタ)アクリレート；ダイアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ステレン、モルホリンアクリレート等が挙げられる。

【0023】アクリル樹脂の合成には、これらのモノマーを通常は2種以上組合させて使用する。本発明においては、その際に、塩基性官能基を含有する1種もしくは2種以上のモノマーか、或いは酸性官能基を含有する1種もしくは2種以上のモノマーと他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを使用して、塩基性官能基または酸性官能基を有するアクリル樹脂を得て、部分中和する。エポキシ樹脂の場合と同様に、樹脂の水溶化を助けるためにポリマー連鎖内にポリオキシアルキレン基を導入することが好ましい。そのために、モノマーの一部として、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート類を使用することが好ましい。

【0024】上記範囲内のアミン価または酸価を有する水性樹脂は、前述したように、水溶液または水性エマルジョン(水性分散液を含む)の状態の水性樹脂液として本発明に用いる。この水性樹脂液中にITO粉末を分散させると、本発明の導電膜形成用組成物が得られる。樹脂液とITO粉末との配合割合は、ITO粉末/樹脂液中の樹脂固体分の重量比が60/40～90/10の範囲内、特に63/37～87/13の範囲内が好ましい。ITO粉末の量が上記重量比で60/40より少ないと、得られた膜の透明性は十分であっても、導電性が低下する傾向にある。逆に、ITO粉末が上記重量比で90/10より多いと、粉末の分散性が悪くなり、得られた導電膜の透明性や基材への密着性が低くなり、膜性能が低下する傾向にある。

【0025】水性樹脂液へのITO粉末の分散は、常法により、ペイントシェーカー、ボールミル、セントリミル、サンドグラインドミル、三本ロール等を用いて行うことができる。必要であれば、ITO粉末の分散後に、塗布または印刷に適した粘性となるように溶媒（水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒）で希釈してもよい。

【0026】本発明の導電膜形成用組成物には、水性樹脂とその溶媒（水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒）およびITO粉末に加えて、必要に応じて添加剤を存在させることができる。この添加剤としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ブロックポリイソシアネート等の硬化剤、硬化触媒、潤滑剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、レベリング剤等が挙げられる。硬化剤または硬化触媒とその使用量は、水性樹脂の種類に応じて当業者が適切に選択できる。

【0027】本発明の導電膜形成用組成物は、塗料またはインクとして、適当な基材上に塗布（例、ロールコート、スピニコート）または印刷（例、スクリーン印刷）することにより適用でき、その後は、通常は加熱して塗膜から水などの溶媒を除去して乾燥硬化すると、透明導電膜が形成される。形成される透明導電膜の膜厚に制限はないが、通常は0.5～5.0μmの範囲内である。基材としては、各種合成樹脂、ガラス、セラミックス、金属等が可能であり、これらはシート状、フィルム状、板状、管状など任意の形状でよい。合成樹脂基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0028】本発明の導電膜形成用組成物は水性樹脂液にITO粉末を分散させたものであるため、組成物の製造および使用中（特に塗膜の乾燥中）に作業環境や自然環境を汚染することが少ない。また、焼成を必要としないので比較的耐熱性の低い合成樹脂基材にも適用できる上、透明導電膜を連続的に大量生産し、膜の大面積化も容易である。得られた膜は、光透過率90%のガラス基板上に形成した場合で、表面抵抗値が $10^3\sim10^4\Omega/\square$ 、光透過率が80%以上と、導電性と透明性のいずれにも優れている。

【0029】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は特に指定しない限り重量部および重量%であり、メラミン樹脂としてはU-VAN 20SE-60（三井東圧化学社製商品名）を用いた。また、実施例で用いたITO粉末は、いずれも(In+Sn)の合計量に対するSn含有量が5モル%、平均一次粒子径が0.05μmの粉末であった。

【0030】（実施例1）還流管、温度計、窒素ガス導入装置および攪拌機を備えたフラスコに、ビスフェノール

A系エポキシ樹脂 [エピコート828(油化シェルエポキシ社製商品名)エポキシ当量187]を50部、ポリエチレングリコールジグリシンジルエーテル [エボライト200E(共栄油脂社製商品名)エポキシ当量200]を25部、ビスフェノールAを20部仕込み、窒素ガスを導入しながら150°Cで10時間反応させて、エポキシ樹脂を変性した。次いで、フラスコにさらに、ジエタノールアミン14.5部を水溶性有機溶媒のエチレングリコールモノブチルエーテル55部と共に加え、このアミンをエポキシ基と反応させ、エポキシ樹脂中にアミン官能基を導入した。その後、20%酢酸水溶液37.5部と水188.0部とを加えて部分中和し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量10,000、アミン価が4.1mgHCl/g、中和当量が0.91当量の水性エポキシ樹脂溶液を得た。

【0031】この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水96.0部、ブチルセロソルブ24.0部およびガラスビーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、エポキシ硬化剤としてメラミン樹脂2.5部を加えて均一溶解させた後、ガラスビーズを取り除き、ITO粉末が樹脂溶液に均一分散した粘稠な液状物を得た。その後、アブリケーターを用いて、粘稠液状物を光透過率90%のガラス基板上に塗布し、150°Cで1時間の焼付けにより塗膜を乾燥・硬化させ、厚み2μmの塗膜を作製した。

【0032】（実施例2）実施例1と同様な方法でエポキシ樹脂の合成、変性、アミン化まで行った後、20%酢酸水溶液27.0部と水191.5部とを加えて部分中和し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量10,000、アミン価130 5.2mgHCl/g、中和当量が0.65当量の水性エポキシ樹脂溶液を得た。この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.6部、水96.0部、ブチルセロソルブ24.0部およびガラスビーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一溶解させながら、実施例1と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0033】（実施例3）実施例1で調製した水性エポキシ樹脂溶液98.5部、ITO粉末64.0部、水64.0部、ブチルセロソルブ17.0部およびガラスビーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂6.5部を加えて均一溶解させ、実施例1と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0034】（比較例1）実施例1と同様な方法でエポキシ樹脂の合成、変性、アミン化まで行った後、20%酢酸水溶液41.4部と水186.5部とを加えて完全に中和し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量10,000の、アミン価を有していない水性エポキシ樹脂溶液を得た。この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水96.0部、ブチルセ

ロソルブ24.0部およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一溶解させ、実施例1と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0035】(実施例4)還流管、温度計、窒素ガス導入装置、および攪拌機を備えたフラスコに、ビスフェノールA系エポキシ樹脂【エピコート828(油化シェルエポキシ社製商品名)エポキシ当量187】を50部、ポリエチレングリコールジグリシルエーテル【エボライト200E(共栄油脂社製商品名)エポキシ当量200】を25部、ビスフェノールAを20部仕込み、窒素ガスを導入しながら150℃で10時間反応させて、エポキシ樹脂を変性させた。次いで、フラスコに水溶性溶媒のエチレングリコールモノブチルエーテル50部と共にセバチン酸43.5部を加え、この酸をエポキシ基と反応させて、カルボキシル基(酸性基)を導入した。その後、ジエチルアミン14.9部と水30.80部とを加えて酸性基を部分中和し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量が9000、酸価が4.0mgKOH/g、中和当量が0.95当量の水性エポキシ樹脂溶液を得た。

【0036】この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水96.0部、ブチルセロソルブ24.0部およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一溶解させた後、ガラスピースを取り除き、ITO粉末が樹脂溶液に均一分散した粘稠な液状物を得た。その後、アブリケーターを用いて粘稠液状物を、実施例1と同様のガラス基板上に塗布し、150℃で1時間の焼付けにより塗膜を乾燥・硬化させて、厚み2μmの塗膜を作製した。

【0037】(実施例5)実施例4と同様な方法でエポキシ樹脂の合成、変性、酸性基導入まで行った後、ジエチルアミン9.5部と水295.3部とを加えて酸性基を部分中和し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量10,000、酸価32.2mgKOH/g、中和当量0.60当量の水性エポキシ樹脂溶液を得た。この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水96.0部、ブチルセロソルブ24.0部およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一溶解させ、実施例4と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0038】(実施例6)実施例4で調製した水性エポキシ樹脂溶液98.5部、ITO粉末64.0部、水64.0部、ブチルセロソルブ17.0部およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂6.5部を加えて均一溶解させ、実施例4と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0039】(比較例2)実施例4と同様な方法でエポキシ樹脂の合成、変性、酸性基導入まで行った後、ジエチルアミン15.7部と水310.0部とを加えて酸性基を完全に中和し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量10,000の、酸価を有していない水性エポキシ樹脂溶液を得た。この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水96.0部、ブチルセロソルブ24.0部およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一溶解させ、実施例4と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0040】(実施例7)還流管、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えたフラスコに、グリシルメタクリレート142部を仕込み、150℃に昇温した後、モノエチルアミン45部を1時間かけて加えて5時間反応し、アミン基を有する塩基性メタクリレートを得た。次に、還流管、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えたフラスコに、水40部とエチルアルコール20部とを仕込み、80℃に昇温した後、上記塩基性メタクリレート25部、メタクリル酸メチル4部、ポリエチレングリコールモノメタクリレート4部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル7部およびアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合物を4時間かけて加え、更に10時間反応させて、アミン基含有アクリル樹脂を合成した。その後、20%酢酸水溶液39.5部と水25.0部を加えて、アミン基を部分中和することにより樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量9000、アミン価1.5mgKOH/g、中和当量が0.98当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。

【0041】この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合した後、ガラスピースを取り除き、ITO粉末が樹脂溶液に均一分散した粘稠な液状物を得た。その後、アブリケーターを用いて粘稠液状物を、実施例1と同様のガラス基板上に塗布し、150℃で1時間の焼付けにより塗膜を乾燥・硬化させ、厚み2μmの塗膜を作製した。

【0042】(実施例8)実施例7と同様な方法でアミン基含有アクリル樹脂を合成した後、20%酢酸水溶液30.0部と水28.0部とを加えて樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量9000、アミン価25.6mgKOH/g、中和当量が0.75当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピース250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例7と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0043】(実施例9)実施例7と同様な方法でアミン

11

基含有アクリル樹脂を合成した後、20%酢酸水溶液24.5部と水30.0部とを加えて樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量9000、アミン価40.4 mgHCl/g、中和当量が0.60当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例7と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0044】(実施例10)実施例7で調製した水性アクリル樹脂溶液96.0部、ITO粉末64.0部、水82.8部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂7.2部を加えて均一混合し、実施例7と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0045】(比較例3)実施例7と同様な方法でアミン基含有アクリル樹脂を合成した後、20%酢酸水溶液32.5部と水27.2部とを加えて樹脂を完全に中和することにより水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量9000の、アミン価を持たない水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例7と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0046】(比較例4)実施例7と同様な方法でアミン基含有アクリル樹脂を合成した後、20%酢酸水溶液6.25部と水25.0部を加えて樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量9000、アミン価95.2 mgHCl/g、中和当量が0.16当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例7と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0047】(実施例11)還流管、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えたフラスコに、水40部とエチルアルコール20部を仕込み、80°Cに昇温した後、アクリル酸20部、メタクリル酸メチル4部、ポリエチレングリコールモノメタクリレート6部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル10部、およびアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合物を4時間かけて加え、更に10時間反応させて、酸性官能基(カルボキシル基)を有するアクリル樹脂を合成した。その後、ジエチルアミン20部と水84.5部とを加えて酸性官能基を部分中和することによって樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量8500、

10

12

酸価3.4 mgKOH/g、中和当量が0.98当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。

【0048】この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合した後、ガラスピーズを取り除き、ITO粉末が樹脂溶液に均一分散した粘稠な液状物を得た。その後、アブリケーターを用いて粘稠液状物を、実施例1と同様のガラス基板上に塗布し、150°Cで1時間の焼付けにより塗膜を乾燥・硬化させ、厚み2μmの塗膜を作製した。

20

【0049】(実施例12)実施例11と同様な方法で酸性官能基を有するアクリル樹脂を合成した後、ジエチルアミン16.9部と水77.4部とを加えて酸性官能基を部分中和することにより樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量8500、酸価44.1 mgKOH/g、中和当量が0.83当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例11と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

20

【0050】(実施例13)実施例11と同様な方法で酸性官能基を有するアクリル樹脂を合成した後、ジエチルアミン14.5部と水71.5部を加えて樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量8500、酸価78.6 mgKOH/g、中和当量が0.72当量の樹脂溶液を得た。この樹脂溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加えペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例11と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

40

【0051】(実施例14)実施例11で調製した水性アクリル樹脂溶液96.0部、ITO粉末64.6部、水82.8部、およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂7.2部を加えて均一混合し、実施例11と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

50

【0052】(比較例5)実施例11と同様な方法で酸性官能基を有するアクリル樹脂を合成した後、ジエチルアミン20.3部、水85.4部を加えて酸性官能基を完全に中和することにより樹脂を水溶化して、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量8500の、酸価を持たない水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末8.5.0部、水120.0部およびガラスピーズ250.0部を容器に加え、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態

13

を確認しながら5時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例11と同様のガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0053】(比較例6)実施例11と同様な方法で酸性官能基を有するアクリル樹脂を合成した後、ジエチルアミン10.0部と水61.3部を加えて樹脂を水溶化し、不揮発分30.0%、樹脂の重量平均分子量8500、酸価152 mgKOH/g、中和当量が0.49当量の水性アクリル樹脂溶液を得た。この樹脂水溶液41.7部、ITO粉末85.0部、水120.0部およびガラスビーズ250.0部を容器に加えペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5

時間練合した。練合後、メラミン樹脂2.5部を加えて均一混合し、実施例11と同様にガラス基板上に厚み2μmの硬化塗膜を作製した。

【0054】前記の各実施例および比較例で得た透明な硬化被膜について、その全光線透過率を日本分光(株)製のUBEST 55型分光光度計で、ヘーズをスガ試験機(株)製のSMカラーコンピューターで、そして表面抵抗値を三菱油化(株)製のローレスタAPMCP-T400表面抵抗測定器でそれぞれ測定した。表1に試験結果を示す。

{0055}

【表1】

		樹脂種	ITO/ 樹脂 重量比	アミン価 mgHCl/g	酸 価 mgKOH/g	中和當量	表面抵抗値 (Ω/□)	光透過率 (%)	ヘーズ (%)
実 施 例	1	水性	85/15	4.1		0.91	9×10 ³	85	3
	2		85/15	15.2		0.65	4×10 ⁴	84	3
	3		64/36	4.1		0.91	8×10 ⁴	85	3
比 較 例	1	エボ	85/15	0		1.00	1×10 ⁵	33	62
	4	キシ	85/15		4.0	0.95	9×10 ³	85	3
	5	樹	85/15		32.2	0.60	7×10 ³	85	4
実 施 例	6	脂	64/36		4.0	0.95	5×10 ⁴	85	3
	7		85/15		0	1.00	5×10 ⁴	40	42
	8		85/15	1.5		0.98	7×10 ³	83	4
実 施 例	9	水性	85/15	25.6		0.75	1×10 ⁴	86	3
	10		85/15	40.4		0.60	6×10 ⁴	85	4
	11	アクリル	64/36	1.5		0.98	1×10 ⁵	81	6
比較例	12		85/15	0		1.00	9×10 ⁷	30	65
	13		85/15	95.2		0.16	3×10 ⁶	42	40
	14		85/15		3.4	0.98	3×10 ⁵	86	3
実 施 例	15	樹脂	85/15		44.1	0.83	7×10 ⁵	85	4
	16		85/15		78.6	0.72	1×10 ⁶	82	5
	17		64/36		3.4	0.98	2×10 ⁶	86	3
比較例	18		85/15		0	1.00	9×10 ⁷	35	63
	19		85/15		152	0.49	3×10 ⁶	42	40

比： 比較例を示す。

[0056]

【発明の効果】本発明により、0.5～80mgHCl/gの範囲内のアミン価、または0.5～120mgKOH/gの範囲内の酸価を持ち、かつ中和当量が0.60～0.99当量の水性樹脂液中にITO粉末を分散させて導電膜形成用組成物を調製し、この組成物から硬化被膜を形成した場合には、得られた膜の表面抵抗値は 10^3 ～ 10^6 Ω/□のオーダー、光透過率は80%以上、ヘーズは5%以下と、導電性と透明性がいずれも良好であった。

【0057】これに対し、水性樹脂のアミン価または酸価が上記範囲外であると、多量のITO粉末を配合しても、得られた膜の透明性と導電性のいずれもが大きく低下する。

下した。

【0058】本発明の導電膜形成用組成物は実質的に水性系であるので、作業環境や自然環境を汚染することなく、上記の優れた特性の透明導電膜を塗布または印刷により形成することができ、比較的耐熱性の低い基板にも適用できる。また、特性の優れ透明導電膜を大量に連続生産することが可能で、膜の大面積化も容易である。従って、本発明の導電膜形成用組成物は、液晶ディスプレイなどの透明電極、タッチパネル、太陽電池の窓材料、赤外線反射膜、帯電防止膜、面発熱体、電子写真記録など広範囲な分野に優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 西原 明
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 石原 真興
栃木県宇都宮市富士見が丘2-9-16